



TITLE:

STRUCTURE AND REACTIVITY OF
 α,β -UNSATURATED ETHERS(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Okuyama, Tadashi

CITATION:

Okuyama, Tadashi. STRUCTURE AND REACTIVITY OF α,β -UNSATURATED ETHERS. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212808>

RIGHT:

【234】

氏 名	奥 山 格 おく やま ただし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 137 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	STRUCTURE AND REACTIVITY OF α, β-UNSATURATED ETHERS (α, β -不飽和エーテルの構造と反応性)

(主 査)
論文調査委員 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は4編よりなり、 α, β -不飽和エーテルの酸接触加水分解、カチオン重合、シス-トランス異性化および置換基効果について述べたものである。

第一編ではジオキサン中における塩酸による加水分解をとり扱っている。不飽和エーテルとしてはアルケニルアルキルエーテル $R_1R_2C=CHOR_3$ 、スチリルエチルエーテル $XC_6H_4CH=CHOC_2H_5$ 、 β -ハロおよび β -エトキシビニルエチルエーテル $XCH=CHOC_2H_5$ およびフェニルビニルエーテル $CH_2=CHOC_6H_4X$ である。まず、反応がエーテルおよび酸の一次式で進むこと、シス-トランスの異性化がこの条件ではおこらないことを確かめた。加水分解の反応性はビニル $> \beta$ -アルキル $> \beta, \beta$ -ジアルキルの順であり、またシス $>$ トランスである。スチリルエーテルのベンゼン核置換基については $\rho = -2.21$ とするハメットの直線関係を得た。ただ p -クロロスチリルのみ著しく遅い。これらの結果はプロトン化を律速段階とし、カルボニウムイオンを遷移状態として説明することができる。

第二編はシス-アルケニルエーテルおよびトランス-アルケニルエーテルとイソブチルビニルエーテルとの共重合、シスとトランスモノマー間の共重合等をフツ化ホウ素を触媒として塩化メチレン中で -78°C で行なったものである。その結果、シスモノマーの β -位のアルキル基は一般に反応性を高めていることがわかった。もっとも、イソブチル基の如きアルキルが大きくなると立体障害をおこし、単独重合が禁止されることもわかった。また、ビニルエーテルとの共重合においてもシスモノマーの時に特に強い交互重合性をもたらすこともわかった。カチオン重合と比較するために機構的に似ている β -メチルアセタールの付加反応を調べた。カチオン重合でもアセタール付加でもモノマーの β -位のメチル基は反応性を高めるが、 β, β -ジメチル基では反応性は逆に下る。

β -クロロビニルエチルエーテルの場合も研究されたが、シスモノマーとトランスモノマーとの共重合ではシスモノマーの方が活性である。イソブチルビニルエーテルとの共重合ではシスモノマーの方がビニルモノマーより26倍も遅いことがわかった。

フェニルエーテルでも核置換基を塩素、メチル、またはメトキシル基として無置換フェニルビニルエーテルとの共重合を行ない $\rho = -1.7$ とするハメット式を得た。

第三編はシス-トランスモノマーの安定性と反応性について述べている。すなわち、酢酸水銀を触媒としてシスモノマーとトランスモノマーとの異性化平衡を20~50°Cの範囲で調べた。アルケニルおよびスチリルエーテルではトランスモノマーが安定であるが、 β -クロロおよび β -エトキシエーテルでは逆にシスモノマーの方が安定となった。一方、これらのモノマーの安定性を拡張ヒュッケル法で計算し、反応性と比較した。その結果、酸接触加水分解、カチオン重合、アセタール付加、銀イオン付加共にシスモノマーの方が不安定のため反応性が大きくなるが、 β -メチルビニルエーテルの加水分解とカチオン重合とは逆になる。すなわち、 β -メチル基は前者を加速するが後者では遅くする。この対照的な性質は遷移状態の差から説明できる。前者はカルボニウムイオン、後者は非局在化したイオンとして理解できる。

一方、銀イオンとの錯体形成能も調べられた。この時ももとのオレフィンの不安定なものほど錯体をつくり易い。ただ、 β -クロロビニルエーテルでは逆にトランスの方が錯体をつくり易い。しかし、1, 2-ジブロムエチレンではシスの方が錯体ができ易い。

第四編では、置換基の効果について量子化学的に論じている。すなわち、反応の前後における置換基の効果を LCAO-MO 法で計算し、これをいわゆるハメット置換基数またはその修正値と比較した。まず、ベンゼン誘導体としてフェニル酢酸や安息香酸の解離定数に対する核置換基の効果について量子化学的計算値と一致することを認めた。カルボニウムイオンへの解離としては塩化 t -クミルの解離につき調べ、 σ^+ との対比、及びいわゆる湯川-都野の経験式と対比した。また、フェノール誘導体の解離における σ^- 値との対比を試みた。フェニルビニルエーテル及びスチリルビニルエーテルの反応でも同様の取扱いを行ない、酸接触加水分解及びカチオン重合性を説明した。すなわち、反応性は前者ではエーテル酸素へのプロトン付加、後者では遷移状態における π -非局在化エネルギーとして計算される。m- 及び p-置換スチレンと銀イオンとの1:1錯体形成の研究も行なわれ、置換基効果として $\rho = -0.766$ とするハメット式が適合することを認めた。同様にスチレン及びベンゼンへの σ^- 型及び π -型結合形成を計算した。その結果 σ^- 型結合性はハメット σ と並行しているが、銀のd-電子による π -型結合もまた σ^- 型結合と直線的に逆並行の関係にあり、この理由についても述べている。

論文審査の結果の要旨

α 、 β -不飽和エーテルはビニルエーテルと同様カチオン重合可能であり、そのポリマーの立体構造の解析より近時重要になって来た。種々の α -アルキル基や種々の β -アルコキシル基をもつモノマーを系統的に合成し、この反応性を調べるために著者はこれらのモノマーのカチオン重合性、ビニルエーテルとの共重合性、シス-トランスモノマーの共重合性を調べるとともに、カチオン重合と関係のあるプロトンによる加水分解、アセタールより生ずるカルボニウムイオンの付加、シス-トランスの異性化を詳細に調べ、それらの反応性への置換基効果を調べ、その原因、機構を理論的にも考察している。

加水分解、カチオン重合やアセタール付加の諸反応間の類似点と異なる点を実験的に明らかにしている。まず、加水分解については反応中にシス-トランスモノマーの異性化がおこらないことを定量的に明

らかにし、プロトン付加が律速段階であることを証明した。反応性はアルケニル>>ビニル> β -モノ置換ビニル> β , β -ジ置換の順となるが、これはカルボニウムイオン中間体の安定性よりその理由が説明される。フェニルビニルエーテルの加水分解では核置換基の効果は $\rho=-1.89$ とするハメット式に従うこと、ビニルエーテルの β 位の置換基もその共役のためモノマーを安定化して反応性を減ずることやスチリルエーテルの核置換基の効果は $\rho=-0.67\sim-1.05$ とするハメット式に従うことを明らかにした。カチオン重合では β -置換基は重合性を高め、特にシスモノマーの方が反応性は高い。ただ β -イソブチルの如く大きい置換基があると立体障害で重合性を減ずる。特にビニルエーテルとアルケニルエーテルとの共重合では立体障害が大きく現われ、シスモノマーユニットが生長末端にきた時に重合の交互性が強く表われることを明らかにした。 β -メチル置換基が加水分解では反応性を減じ、カチオン重合では逆に反応性を高めているのは興味があるが、拡張ヒュッケル法による計算結果より、遷移状態が加水分解ではカルボニルイオンに近く、重合ではモノマーの状態に近いと考えるとよいことが示唆されている。この考えは β -クロロビニルエーテルにおいて β -塩素が重合性を余り減じないのに、加水分解性を非常に小さくすることに一致する。ビニル基と酸素で連結したフェニルビニルエーテルでは核置換基の影響は加水分解よりもむしろ重合の方に強く表われるが、これも重合における遷移状態におけるカルボニウムイオン性が小さいと考えて理解できる。

β -置換ビニルエーテルのシス・トランスの影響は β -置換基の種類によって、また反応によって変わる。アルケニルエーテルではシスモノマーの方が不安定で加水分解、カルボニウムイオンとの反応、銀イオンとの錯体形成ともシスモノマーの方がおこり易いが、 β -エトキシ基や β -塩素ではシスモノマーの方が反応性は大きい、モノマー自体はシスの方が安定であることを異性化平衡より明らかにした。 β -フェニル基ではトランスモノマーの方が反応性が大きい、これは拡張ヒュツケル法の計算で電子的にも説明できる。ゆえに β -置換基の作用としては電子的効果と立体障害の二つが考えられる。前者では基底状態と遷移状態の両者への共役安定化が重要で、一般に前者への影響が大きい、フェニル基のように共役系置換基では後者の遷移状態への影響の方が大きい。 β -アルキル基の立体障害はカチオン重合で見られ、アルキルの大きい時には電子効果より大きく、反応性を低下させる。

つぎに α -アルコキシ基の構造の影響であるが、アルコキシ基が置換フェノキシ基の場合、加水分解では $\rho=-2.1$ 、重合では $\rho=-1.7$ となった。これをスチレンにおける核置換基の効果と比較するとそれぞれ0.63倍、0.84倍で酸素原子を仲介としてもなお相当の置換基効果があることを示している。NMRのケミカルシフトや銀イオンとの錯体形成では、効果は仲介酸素によりほとんど落ちないことを示している。加水分解の時は0.63倍となり酸素原子による効果の低下が最も大きい、これは、加水分解においてはカルボニウムイオン性が最も大きいからであるという前の結論と一致している。

核置換基の効果についてはさらに LCMO-MO 法で計算し、これをハメット σ 値の実験値と比較し、よく一致することを認めている。すなわち、反応の前後における核置換基の作用を計算し、その差を反応に及ぼす置換基効果とした。それらの値はフェニル酢酸の解離では σ^0 と、フェニルビニルエーテルやスチリルエーテルの加水分解では σ^- と、塩化 *t*-クミルの解離では σ^+ と一致することを認めた。

以上これを要するに、本論文は α , β 不飽和エーテルのカチオン重合性をプロトンによる加水分解、ア

セタール付加，銀カチオンとの錯体形成等関連反応と比較し，反応性を明らかにし，反応性と化学構造との関係を理論的にも究明したもので学術的に重要であるだけでなく，工業的にも寄与するところが少ない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと思われる。